

**Pigment capsules used in shampoo or liquid soap comprise chitosan as the wall material and a dispersion of a pigment(s) and optionally a lipid in an aqueous medium**

**Patent Assignee:** HENKEL KGAA

**Inventors:** PANZER C; SCHELGES H; SCHOLZ W; WACHTER R

16834 U.S. PTO  
10/764436



#### Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 19962348	A1	20010705	DE 1062348	A	19991223	200153	B
WO 200147625	A1	20010705	WO 2000EP12692	A	20001214	200153	
AU 200128422	A	20010709	AU 200128422	A	20001214	200164	

Priority Applications (Number Kind Date): DE 1062348 A ( 19991223)

#### Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 19962348	A1		6	C09B-067/08	
WO 200147625	A1	G		B01J-013/02	
Designated States (National): AU BR CA CN CZ HU JP MX NO PL SK US					
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR					
AU 200128422	A			B01J-013/02	Based on patent WO 200147625

#### Abstract:

DE 19962348 A1

**NOVELTY** Pigment capsules comprise chitosan as the wall material and a dispersion of a pigment(s) and optionally a lipid in an aqueous medium.

**USE** As a component of wall materials in compositions for cleaning the body or hair (claimed), e.g. as a shampoo or liquid soap.

**ADVANTAGE** The esthetic and dermatological effects are good

pp; 6 DwgNo 0/0

#### Technology Focus:

**TECHNOLOGY FOCUS - ORGANIC CHEMISTRY** - Preferred Materials: The dispersion diameter is 0.1-10 mm and the capsule diameter is below 1 micron (claimed).

**Preferred Process:** The capsules are prepared from a dispersion of an aqueous solution of the pigment and optional lipid and a solution of a chitosan salt (claimed).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Preferred Composition: The dispersion comprises 0.1-5 wt.% chitosan salt, 5-50 wt.% emulsified lipid, 0.1-5 wt.% emulsifier and 0.01-1 wt.% particulate pigment(s) (claimed). The pigment is present at 0.001-1 wt.% in the capsules (claimed).

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 13999837

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 62 348 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 B 67/08**  
A 61 K 7/075  
A 61 K 7/50

⑦1 Aktenzeichen: 199 62 348.1  
⑦2 Anmeldetag: 23. 12. 1999  
④3 Offenlegungstag: 5. 7. 2001

DE 199 62 348 A 1

⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:  
Scholz, Wolfhard, 47829 Krefeld, DE; Schelges,  
Heike, 47807 Krefeld, DE; Panzer, Claudia, 41515  
Grevenbroich, DE; Wachter, Rolf, Dr., 40595  
Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Pigmentierte Chitosan-Kapseln
- ⑤7 Pigmentierte Kapseln mit Chitosan als Komponente des Wandmaterials werden hergestellt, indem man eine Dispersion eines Pigments und ggf. einer Lipidkomponente in einer wäßrigen Lösung eines Chitosan-Salzes herstellt und diese in die wäßrige Lösung eines Fällungs- oder Vernetzungsmittels für das Chitosan so einbringt, daß sich Kapseln, bevorzugt mit einem Durchmesser von 0,1-10 mm bilden. Die Kapseln eignen sich als Komponente zur Erzeugung ästhetischer Effekte und als Träger kosmetischer oder dermatologischer Wirkstoffe in wäßrigen Zubereitungen.

DE 199 62 348 A 1

## Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind gefärbte Kapseln mit Chitosan als Komponente des Wandmaterials, die eine Dispersion eines Pigments und ggf. einer Lipidkomponente in Wasser einschließen.

Die Herstellung von Mikrokapseln aus Lösungen von Polymeren, die gelöste oder dispergierte Wirkstoffe enthalten, durch Fällungsreaktionen, Koazervation oder Vernetzungsmittel ist in der Fachliteratur häufig beschrieben. Es ist auch bekannt, Chitosan, ein deacetyliertes Chitin, als kationisches Polymerisat zur Herstellung von Mikrokapseln zu verwenden, z. B. aus EP 0534572 A1 durch Vernetzung mit Glyoxalhydrat oder aus PCT 96/00056 A1 durch Vernetzung mit polyanionischen Elektrolyten, z. B. Tripolyphosphat.

In ES 2112150 A1 ist ein Verfahren zur Bildung von Kapseln beschrieben, bei dem Chitosan mit einem anionischen Tensid oder einem anionischen Farbstoff gefällt wird. In WO 98/22210 A1 ist ein Verfahren zur Mikroverkapselung von Ölkomponenten durch Chitosan beschrieben, welches durch ein anionisches Tensid koazerviert und durch Acetylierung oder Vernetzung stabilisiert wird. In WO 98/43609 A2 schließlich sind Chitosan-Mikrosphären beschrieben, die durch Fällung des Chitosans einer Chitosan enthaltenden Emulsion von Ölkomponenten durch alkalisch eingestellte Tensidlösungen erhalten werden.

Die in dem genannten Stand der Technik beschriebenen Mikrokapseln sind entweder farblos oder milchig weiß oder weisen keine brauchbaren kosmetischen Eigenschaften auf. Die Einarbeitung wasserlöslicher Farbstoffe in solche Kapseln hatte in der Vergangenheit häufig zum Ausbluten dieser Farbstoffe durch die Kapselwand und damit zu wenig lagerstabilen Produkten geführt. Der Einbau anionischer Farbstoffe in die Kapselwand engt die Flexibilität in der Farbgebung und das Spektrum der erzielbaren Farbeffekte beträchtlich ein.

Die Erfinder haben sich daher die Aufgabe gestellt, Kapseln mit Chitosan als Komponente des Wandmaterials herzustellen, die eine ästhetisch ansprechende Färbung aufweisen, die stabil in der Kapsel verankert ist. Es wurde gefunden, daß dieses Ziel sehr gut dadurch erreicht werden kann, daß die Kapseln eine Dispersion wenigstens eines teilchenförmigen Pigments, ggf. auch einer Lipidkomponente, in einem wäßrigen Medium einschließen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Kapseln mit Chitosan als Komponente des Wandmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapseln eine Dispersion eines teilchenförmigen Pigments und ggf. einer Lipidkomponente in einem wäßrigen Medium einschließen. Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung solcher Kapseln, bei dem man eine Dispersion eines Pigments und ggf. einer Lipidkomponente in einer wäßrigen Lösung eines Chitosansalzes herstellt und diese in die wäßrige Lösung eines Fällungs- oder Vernetzungsmittels für das Chitosan so einbringt, daß sich Kapseln ausbilden.

Dieses Einbringen wird in bevorzugter Weise so durchgeführt, daß man die wäßrige Dispersion in die, z. B. durch Rühren, bewegte Lösung des Fällungs- oder Vernetzungsmittels eintropft, so daß sich Kapseln etwa in der Größe der Tropfen, bevorzugt mit einem Durchmesser von 0,1 bis 10 mm ausbilden. Es liegt auf der Hand, daß man die Größe der Tropfen durch die Art der Zuführung sowie durch die Viskosität und Oberflächenspannung der Dispersion in gewissen Grenzen steuern kann. Man kann z. B. die Dispersion auch durch eine Düse unter die Oberfläche der Fällungsmittel-Lösung einbringen und dabei die Tropfengröße z. B. durch die Größe und Form der Düsenöffnung oder

durch den Injektionsdruck und die Bewegung der Fällungsmittel-Lösung steuern.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Dispersion in die, z. B. durch Rühren, bewegte Lösung des Fällungs- oder Vernetzungsmittels so eingetragen, daß sich Kapseln mit einem Durchmesser von 0,1 bis 10 mm bilden.

Die erfindungsgemäß geeignete Lösung eines Chitosansalzes enthält als Chitosan bevorzugt ein deacetyliertes Chitin, dessen Molgewicht im Bereich von 50 000–5 000 000 D liegt und das einen Deacetylierungsgrad von wenigstens 80% aufweist. Ein solches Chitosan kann in fester Form als weißes bis hellrosa gefärbtes Pulver vorliegen und ist z. B. unter der Handelsbezeichnung Hydagen® CMFP (Cognis GmbH) erhältlich. Es sind aber auch wäßrige Lösungen von Salzen dieses Chitosans im Handel, z. B. eine Lösung von 1 Gew.-% Chitosan in einer 0,4 gew.-%igen Lösung von Glycolsäure in Wasser. (Hydagen CMF, Cognis GmbH). Auch Chitosane mit höherem Abbaugrad bzw. niedrigerem Molekulargewicht, z. B. ab 10 000 D sind brauchbar, die erhaltenen Phasenmembranen sind dann jedoch weniger stabil.

Zur Salzbildung eignen sich anorganische und organische wasserlösliche Säuren, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, oder Phosphorsäure. Bevorzugt werden aber organische Säuren, insbesondere Carbonsäuren mit 2–10 C-Atomen verwendet. Geeignete Carbonsäuren sind vor allem die Hydroxycarbonsäuren und Polyhydroxycarbonsäuren und saure Aminosäuren mit 2–10 C-Atomen. Solche bevorzugt geeigneten Säuren sind z. B. Glycolsäure, Milchsäure, Glutaminsäure, Citronensäure, Weinsäure, Ascorbinsäure. Aber auch andere Carbonsäuren mit 2–10 C-Atomen, z. B. ungesättigte Carbonsäuren wie Sorbinsäure, Ketocarbonsäuren wie Brenztraubensäure, aromatische Carbonsäuren wie z. B. Benzoesäure, Dicarbonsäuren wie z. B. Glutar- oder Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure oder Schleimsäure sind als salzbildende Säuren für das Chitosan geeignet.

Die erfindungsgemäß zu verwendende Lösung des Chitosansalzes enthält das Chitosansalz in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%.

Als Pigmente eignen sich alle in Wasser löslichen farblosen oder farbigen, anorganischen oder organischen teilchenförmigen Substanzen, die einen Farbeffekt, einen Glanz oder Perlglanz oder eine Trübung bewirken.

Geeignete Weißpigmente sind z. B. Titandioxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Kombinationen aus Titandioxid oder Kaolin und Glimmer, Bariumsulfat, Bariumcarbonat, Bariumwolframat, Wismut-oxyclorid, basisches Wismutnitrat, Bleisulfat, basisches Bleicarbonat, Bleisilicat, Strontiumsulfid, Calciumsilicat und Antimon-(3)-oxid.

Geeignete Farbpigmente sind vor allem Oxide, Oxidhydrate, Carbonate, Sulfide, Selenide, Sulfate, Chromate, Molybdate, schwefelhaltige Silicate und komplexe Metallcyanide von Metallen der 6. bis 12. Gruppe des periodischen Systems. Beispiele solcher Pigmente sind verschiedene Eisenoxide, Chromoxid, Kupferphthalocyan und Eisen(3)cyanoferrat(4).

Als Schwarzpigmente eignen sich Ruß und Eisenoxid-schwarz oder Mischkristalle von Kupferoxid, Chromoxid und Eisenoxid (Echtschwarz 100).

Als Glanzpigmente können Metallpulver, z. B. von Aluminium, Kupfer und dessen Legierungen mit Silber und Cadmium eingesetzt werden.

Als Perlglanzpigmente eignen sich z. B. Bleicarbonat, Wismutoxychlorid oder Titandioxid-Glimmer.

Als Leuchtpigmente (Lumineszenz-Pigmente) können mit Metallen wie Kupfer, Mangan oder Silber und anderen dotierte, hochreine Sulfide, Oxide, Selenide oder Carbonate verwendet werden, z. B. mit Silber dotiertes Zinksulfat

(blaues Leuchtpigment) oder mit Kupfer und Aluminium dotiertes Zinksulfid (grünes Leuchtpigment).

Organische Farbpigmente sind z. B. Azo-Pigmente, Indigoide, Dioxazin-, Chinacridon-, Phthalocyan-, Isoindolinon-, Perylen- und Perinon-Pigmente, Metallkomplex-Pigmente, Alkaliblauf- und Diketopyrrolopyrrol-Pigmente und synthetisches Melanin. Darüber hinaus können auch natürliche Farbpigmente, z. B. Chlorophyll, und gemahlene Blüten, Schalen, Stengel, Blätter oder Wurzeln von Pflanzen verwendet werden.

Zusätzlich zu den genannten Pigmenten können noch Mattierungs- oder Trübungsmittel in den Pigmentdispersionen enthalten sein. Solche Trübungsmittel sind z. B. anorganische Pulver wie z. B. Kieselsäuren, Talkum, Veegum, Kaolin, organische Füllstoffe wie z. B. Stärke oder Stärkederivate, Polymerpulver oder Naturmehle (z. B. Kernmehle).

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Pigment in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Kapseln und in einer Partikelgröße von weniger als 1 µm, bevorzugt von weniger als 0,5 µm enthalten.

In einer bevorzugten Ausführung enthält die Kapsel zusätzlich zu dem dispergierten Pigment noch eine dispergierte Lipidkomponente. Diese dient einerseits der Stabilisierung der Pigment-Dispersion, andererseits lassen sich durch die Lipidkomponente interessante kosmetische, hautweichmachende Stoffe in die Kapseln einbringen. Auch kann die Lipidphase als Trägerphase für darin gelöste kosmetische und dermatologische Wirkstoffe dienen.

Als Lipidkomponenten können dabei alle wasserunlöslichen organischen Stoffe, die entweder fest und in feiner Verteilung vorliegen oder die flüssig sind und sich emulgieren lassen, verwendet werden. Dispergierte feste lipophile Stoffe können z. B. Wachse oder wachsartige Substanzen, z. B. Fettalkohole mit 16–22 C-Atomen, gehärtete Triglyceridfette aus C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren, synthetische Fettsäure-Fettalkoholester, Paraffine, Polyethylenwachs, Silikonwachs oder andere Polymerpulver sein. Auch lipophile, feste kosmetische oder pharmazeutische Wirkstoffe können in der Chitosan-Lösung dispergiert sein. Solche Stoffe sind z. B. die Ceramide, Retinol- oder Retinolester, Cholesterin oder Phytosterine.

Flüssige lipophile Stoffe, die in emulgierter Form in der Chitosan-Salz-Lösung enthalten sein können, sind vor allem kosmetische Ölkomponenten sowie flüssige kosmetische und pharmakologische Wirkstoffe.

Geeignete Ölkomponenten sind z. B. Paraffinöl und andere flüssige Kohlenwasserstoffe, z. B. 1,3-Dioctylcyclohexan, Silikonöle, Di-n-alkylether mit insgesamt 12–36 C-Atomen, flüssige Fettalkohole, z. B. Guerbet-Alkohole mit 12–36 C-Atomen, Oleyalkohol, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, insbesondere solche von verzweigten Fettsäuren oder von verzweigten Alkoholen, flüssige Di- und Triglyceridöle, z. B. C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäure-Triglycerid oder Triolein, pflanzliche Öle, Kohlensäureester von Fettalkoholen oder Guerbet Alkoholen und andere Fettsäureester wie z. B. Isopropylmyristat oder Butylstearat.

In der Lipidkomponente können lipophile kosmetische und/oder dermatologische Wirkstoffe, z. B. Vitamine wie Tocopherol oder Tocopherolester, Ascorbylpalmitat, Retinopalmitat, Bisabolol, Phytantriol, essentielle Öle (Aromen, Duftstoffe), öllösliche UV-Filterstoffe, öllösliche Farbstoffe, Ceramide und andere lipophile Wirkstoffe gelöst sein.

Der Einsatz von oberflächenaktiven Stoffen ist zur Dispergierung der Pigmente und Füllstoffe nicht unbedingt erforderlich, da die Chitosansalz-Lösung selbst ein gutes Dis-

pergiervermögen aufweist. Die Emulgierung einer Lipidkomponente erfordert aber den Einsatz eines Emulgators, bevorzugt eines Öl-in-Wasser-Emulgators.

Als Emulgatoren und Dispergatoren eignen sich bevorzugt nichtionogene Tenside, z. B.

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder bis zu 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin
- Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>6/22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure oder 12-Hydroxystearinsäure mit Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkoholen (z. B. Sorbit), Alkylglucosiden (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucosiden (z. B. Cellulose);
- Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate;
- Wollwachsalkohole;
- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, mit Methylglucose oder Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie Polyalkylenglycolen.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Molverhältnis von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht.

C<sub>8/18</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside werden insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen hergestellt. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Ten-

side verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- oder Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylamino-propyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylamino-propyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazolin mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind.

Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylaminopropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin.

Neben den ampholytischen kommen auch kationische Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methyl-auternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze besonders bevorzugt sind.

Die Emulgatoren werden in einer Menge von 0,001 bis 1 Gewichtsteil pro Gewichtsteil des emulgierten Lipids eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt man eine Dispersion her,

0,10 bis 5 Gew.-% gelöstes Chitosansalz  
5,00 bis 50 Gew.-% emulgierte Lipidkomponente  
0,10 bis 5 Gew.-% wenigstens eines Emulgators und  
0,01 bis 1 Gew.-% wenigstens eines teilchenförmigen Pigments

enthält.

Zur Herstellung einer solchen Pigment-Dispersion ist es vorteilhaft, das Pigment zusammen mit der Ölkomponente und dem Emulgator in die wäßrige Phase einzuarbeiten. Man kann aber auch zuerst eine Emulsion der Lipidkomponente herstellen und dann das Pigment in die Emulsion einarbeiten. In jedem Falle wird durch die emulgierte Lipidkomponente eine stabile Dispergierung des Pigments erzielt.

Die wäßrige Lösung des Chitosansalzes oder die daraus hergestellte Pigment-Dispersion kann weitere wasserlösliche Stoffe enthalten, die entweder galenische Hilfsstoffe, z. B. zur Erhöhung der mikrobiologischen oder physikalischen Stabilität der Emulsion oder der Kapselwand oder auch kosmetische oder dermatologische Wirkstoffe sein können.

Solche hydrophilen Stoffe sind Salze, z. B. Puffersalze, wasserlösliche Konservierungsmittel (Na-Benzolat, Na-Sorbit, 1,6-Hexandiol, p-Hydroxybenzoesäuremethylester), wasserlösliche kosmetische Wirkstoffe wie z. B. Ascorbinsäure, Harnstoff, Allantoin, Panthenol, Fruchtsäuren, Ami-

nosäuren, Pflanzenextrakte, wasserlösliche UV-Filtersubstanzen, Polyole wie Glycerin, Sorbit und 1,2-Propylenglycol, Polyethylenglycole, Zucker, Glucamine und wasserlösliche Farbstoffe, nichtionische oder kationische Polymere z. B. Agar-Agar, Gelatine, Cellulose(derivate), Polyquaternium 7 etc.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die wäßrige Lösung des Chitosansalzes oder die daraus hergestellte Dispersion noch weitere gelöste kationische Polymere.

Geeignete wasserlösliche kationische Polymere sind synthetische Polymersalze, deren Monomerbausteine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen tragen, die durch Salzbildung mit Säuren diese Polymerisate wasserlöslich machen. Andere geeignete kationische Polymere tragen wiederkehrende Monomerbausteine mit quartären Ammoniumgruppen, die ebenfalls eine Wasserlöslichkeit des Moleküls bewirken. Schließlich sind auch wasserlösliche Derivate von natürlichen Polysacchariden oder von Proteinen mit kationischen Gruppen als Kationpolymere verwendbar.

Beispiele für geeignete kationische Polymere sind z. B. die wasserlöslichen Homopolymere des Dimethyldialkylammoniumchlorids und dessen wasserlösliche Copolymere mit z. B. Acrylamid (Handelsname z. B. Merquat® S), des Poly[N-(3-(dimethylammonium)propyl-N'-(3-ethylenoxyethylendimethylammonium)-propyl]-harnstoff-dichlorid (Handelsname: Mirapol® A 15), die Polymeren des Methacrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorids und dessen Copolymerisate mit Vinylpyrrolidon (Handelsname: Gafquat® HS 100), die Copolymeren des Vinylimidazoliummethochlorids mit Vinylpyrrolidon (Handelsname z. B. Luviquat® HM 552) oder die Umsetzungsprodukte von Hydroxyethylcellulose mit 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid (Handelsname: Polymer J 400).

Als Fällungs- oder Vernetzungsmittel sollen solche Stoffe verstanden werden, die in wäßriger Lösung mit dem Chitosansalz unter Bildung wasserunlöslicher Produkte reagieren.

Im einfachsten Falle handelt es sich dabei z. B. um ein Alkali, z. B. um ein gelöstes Alkalihydroxid, ein Alkalicarbonat, Guanidin, ein Alkanolamin oder ein anderes basisches Produkt, welches das Chitosan aus seinem Salz verdrängt und zur Ausfällung bringt.

Geeignet als Fällungsmittel sind auch anionische Polyelektrolyte, z. B. die wasserlöslichen Salze von Polyphosphorsäuren, z. B. Natriumtripolyphosphat, die wasserlöslichen Salze von Polycarbonsäuren, z. B. Natriumpolyacrylat oder von vernetzten Polyacrylaten. Auch wasserlösliche Salze von polymeren Sulfonsäuren, z. B. Polyvinylsulfonate, oder von polymeren Phosphorsäureestern, z. B. Nukleinsäuren wie z. B. Desoxyribonukleinsäure, sowie von polymeren Organophosphonsäuren, eignen sich als Fällungsmittel für das Chitosan. Auch anionische Derivate natürlicher Polymere wie z. B. Salze von Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke oder Carboxymethylguar eignen sich als Fällungsmittel.

Schließlich eignen sich auch anionische Tenside, da diese in einer Konzentration oberhalb ihrer kritischen Mizellbildungskonzentration Assoziate bilden, die als Mizellen, lamellare Phasen, Vesikel oder andere Assoziationskolloide in Erscheinung treten.

Als anionische Tenside werden dabei generell solche Moleküle verstanden, die eine wasserlöslichmachende, anionische Gruppe, z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkyl- oder Acylgruppe mit etwa 8-22 C-Atomen aufweisen. Zusätzlich können Glycol- oder Polyglycolether-Gruppen, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen im Molekül vorhanden sein.

Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils



in Form der Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder der Mono-, Di- oder Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe sind die

- linearen C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren
- Ethercarbonsäuren der Formel R-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und X = 0 oder 1 bis 16 ist
- Acylsarkoside mit 10-18 C-Atomen in der Acylgruppe
- acylierten Aminosäuren und acylierten Proteinhydrolysate mit 12-22 C-Atomen in der Acylgruppe,
- linearen Alkylsulfate und Alkylpolyglycoethersulfate der Formel R-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-OSO<sub>3</sub>H, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10-18 C-Atomen und X = 0 oder 1-12 ist
- Fettsäuremonoglycerid-Sulfate von C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, z. B. Natrium Cocosmonoglyceridsulfat
- Acyltauride und Acylisethionate mit jeweils 10-18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- linearen Alkansulfonate mit 12-18 C-Atomen
- linearen Alpha-Olefin-sulfonate mit 12-16 C-Atomen
- Sulfobernsteinsäuremono- und Dialkylester mit 8-18- C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremonoalkylpolyglycolester mit 8-18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1-6 Glycolethergruppen
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren
- Phosphorsäuremono- und -diester von C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen und Fettalkoholpolyglycolethern mit 1-12 Glycolethergruppen.

Weiterhin sind auch bestimmte anionische Farbstoffe als Fällungsmittel für das Chitosan geeignet. Geeignete anionische Farbstoffe sind wasserlöslich und enthalten als wasserlöslichmachende Gruppe Carboxylat- oder Phenolat-Gruppen (Fluorescein, Phenolphthalein) oder bevorzugt Sulfonat-Gruppen gebunden an ein chromophores, meist aromatisches System.

Beispiele geeigneter anionischer Farbstoffe finden sich in der Food Red und Food Yellow-Serie bzw. in der Reihe der Acid Red, Acid Orange, Acid Yellow, Acid Violet und Acid Blue-Serie mit einer oder zwei Carboxyl- und/oder Sulfogruppen an einem chromophoren aromatischen Ringsystem.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung ist das Fällungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der anionischen Tenside, der anionischen Farbstoffe, der anionischen Polyelektrolyte oder der Gemische davon.

Zusätzlich zu den genannten Fällungsmitteln für das Chitosan, welche die Ausbildung einer Membran aus Chitosan oder einem Chitosan-Fällungsmittel-Komplex bewirken, kann es erwünscht sein, diese Membran weiter zu stabilisieren und gegen mechanische und chemische Einflüsse zu festigen. Eine solche weitere Stabilisierung kann z. B. durch eine Vernetzung oder Derivatisierung des Chitosans kann z. B. durch Umsetzung mit einem aliphatischen Dialdehyd, z. B. mit Glyoxal oder mit Glutardialdehyd erfolgen. Eine andere Möglichkeit der Vernetzung besteht in der Umsetzung mit einem Diisocyanat oder mit einem Dicarbonsäureanhydrid wie z. B. Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid usw. Durch Umsetzung mit einem Monocarbonsäure-Anhydrid, z. B. Essigsäureanhydrid kann eine Acetylierung erfolgen, die das Chitosan wieder in das wasserunlösliche Chitin überführt und auf diese Weise die Membran stabilisiert.

Die für die Vernetzung oder Derivatisierung erforderlichen Reagentien werden der Lösung des Fällungsmittels

entweder vor oder bevorzugt nach der Zugabe der Chitosan-Lösung und der Ausbildung der Kapseln zugesetzt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Kapseln lassen sich zwar aus dem wäßrigen Produktionsmedium isolieren, z. B. durch Filtration, Sedimentation oder Zentrifugieren. Sie sollten dann aber baldmöglichst in eine andere wäßrige oder ölige Trägerphase aufgenommen werden, da die eingeschlossene Dispersion durch die Kapselwand hindurch Wasser an die Luft abgeben kann und die Kapsel daher bei Lagerung an der Luft deformiert oder ganz zerstört werden können.

Die erfindungsgemäß pigmentierten Kapseln eignen sich als Komponente zur Erzeugung ästhetischer Effekte und ggf. auch als Träger kosmetischer oder dermatologischer Wirkstoffe in wäßrigen Zubereitungen zur Reinigung und Pflege des Körpers oder der Haare. Sie lassen sich auch in flüssige und gelförmige Mund- und Zahnpflegemittel, z. B. in Mundwässer oder Flüssigzahncremes einarbeiten. Bevorzugtes Einsatzgebiet ist jedoch das der flüssigen und gelförmigen Dusch- und Badepräparate, der Shampoos und Flüssigseifen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

## Beispiele

### 1.1 Herstellung der Dispersion

Paraffinöl:	170,0 g
Emulgin 05:	5,0 g
Hydragen CMF:	200,0 g
Echtrot dkl. (C.I. 12490):	0,5 g

Emulgin 05 wurde mit Paraffinöl und dem Pigment gemischt und die Mischung auf 60°C erwärmt. Dann wurde die Mischung in das auf 60°C erwärmte Hydragen CMF unter Rühren eingetropft und mit einem Homogenisator (Ultra-Turrax) zu einer Dispersion verarbeitet.

### 1.2 Herstellung der Kapseln

Die Dispersion wurde dann mit Hilfe eines Dosierautomaten in eine Lösung von

1 g Na-Laurylsulfat (Texapon K12-98)  
1 NaOH in  
98 g Wasser

bei 25°C unter Rühren eingetropft. Beim Eintropfen bildeten sich spontan rot pigmentierte, sphärische Kapseln mit einem Durchmesser von 1 bis 5 mm.

Die Kapseln konnten durch Abdekantieren abgetrennt und in Wasser oder beliebigen wäßrigen oder öligen Medien aufgenommen werden.

## 2. Herstellung weiterer pigmentierter Kapseln

### 2.1 Herstellung der Dispersion

Ölkomponente	10,00 g
DL- $\alpha$ -Tocopherol	3,00 g
Emulgin® 05	5,00 g
Pigment	0,05 g
Hydragen CMF	30,00 g

Als Ölkomponenten wurden eingesetzt:

2.1.1 Paraffinöl DAB (perliquidum)

2.1.2 Eutanol®G (2-Octyldodecanol)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 2.1.3 Cetiol®SN (Cetyl-/Stearyl-isononanoat)  
 2.1.4 Cegesoft® C24 (2-Ethylhexyl-palmitat)  
 2.1.5 Cetiol®V (Decyloleat)  
 2.1.6 Cetiol®J 600 (Oleylcrucal)  
 2.1.7 Mandelöl  
 2.1.8 Cetiol®PGL (2-Hexyldecanol und 2-Hexyldecyl-laurat).
- Als Pigmente wurden eingesetzt:  
 Eisenoxidgegelb (Pigment Yellow 42), C.I. 77 492  
 Eisenoxidrot (Pigment Red 101), C.I. 77 491  
 Chromoxidgrün (Pigment Green 17), C.I. 77 288  
 Chromophthalblau 4 GN (Pigment Blue 15), C.I. 74 160  
 Echtröt-Dunkel (Pigment Red 5), C.I. 12 490  
 Preußisch blau (Pigment Blue 27), C.I. 77 510.
- Die Herstellung der Dispersion und der Kapseln erfolgte analog Beispiel 1.
- Bei der Ölkomponente 2.1.8 (Cetiol® PLG) wurde zur Bildung der Kapseln als Fällungsbad eine Lösung von 2 g Nukleinsäure-Na-Salz (DNA aus Fischsperma) in 98 g Wasser verwendet. Dabei bildeten sich Kapseln aus einer hellen und einer dunkler pigmentierten Halbschale.
3. Herstellung mattierter, pigmentierter Kapseln ohne Lipidkomponente
- 3.1 Herstellung der Dispersionen
- 3.1.1
- |                             |         |
|-----------------------------|---------|
| Talkum-Pulver:              | 1,00 g  |
| Asebiol® LS 2539 BT2:       | —       |
| Chromoxidgrün (C.I. 77288): | 0,05 g  |
| Hydagen®CMF:                | 30,00 g |
- 3.1.2
- |                             |         |
|-----------------------------|---------|
| Talkum-Pulver:              | 1,00 g  |
| Asebiol® LS 2539 BT2:       | 1,00 g  |
| Chromoxidgrün (C.I. 77288): | 0,05 g  |
| Hydagen®CMF:                | 30,00 g |
- Talkumpulver und Chromoxidgrün wurden in Hydagen CMF eingerührt (und Asebiol LS 2539 BT2 zugegeben). Die Mischung wurde mit einem Homogenisator (Ultra-Turrex) zu einer stabilen Dispersion verarbeitet.
- 3.1 Herstellung der Kapseln
- Die Dispersion wurde mit Hilfe eines Dosierautomaten in eine Lösung von
- |                        |  |
|------------------------|--|
| 1 g Na-Laurylsulfat    |  |
| 2 g Na-Tripolyphosphat |  |
| 97 g Wasser            |  |
- bei 25°C unter Rühren eingetropft. Beim Eintropfen bildeten sich spontan grünpigmentierte Kapseln mit einem Durchmesser von 1 bis 6 mm. Die Kapseln zeigten eine mattgrüne Färbung.
- Es wurden die folgenden Handelsprodukte eingesetzt:  
 Hydagen® CMF: Chitosansalz-Lösung (1 Gew.-% Chitosan, 0,4 Gew.-% Glycolsäure in Wasser)  
 Eumulgin®05: Cetyl-Oleylalkohol-polyglycolether (5 EO)  
 Dragocolor® Echtröt Dunkel: Pigment Red 5 (C<sub>10</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>S) (C.I. 12 490) (5/075051)  
 Texapon® K12-98: Natrium-Laurylsulfat  
 Asebiol®LS 2539-BT-2: Proteinhydrolysat-Gemisch (Aqua,

Hydrolyzed Yeast Protein, Pyridoxine, Niacinamide, Glycerol, Panthenol, Propyleneglycol, Allantoin, Biotin)

#### Patentansprüche

1. Pigmentierte Kapseln mit Chitosan als Komponente des Wandmaterials, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kapseln eine Dispersion wenigstens eines Pigments und ggf. einer Lipidkomponente in einem wäßrigen Medium einschließen.
2. Verfahren zur Herstellung gefärbter Kapseln mit Chitosan als Komponente des Wandmaterials, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Dispersion eines Pigments und ggf. einer Lipidkomponente in einer wäßrigen Lösung eines Chitosan-Salzes herstellt und diese in die wäßrige Lösung eines Fällungs- oder Vernetzungsmittels für das Chitosan so einbringt, daß sich Kapseln bilden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Dispersion in die, z. B. durch Rühren, bewegte Lösung des Fällungs- oder Vernetzungsmittels so eintropft, daß sich Kapseln mit einem Durchmesser von 0,1 bis 10 mm bilden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Dispersion herstellt, die  
 0,10 bis 5 Gew.-% gelöstes Chitosan-Salz  
 5,00 bis 50 Gew.-% emulgierte Lipidkomponente  
 0,10 bis 5 Gew.-% wenigstens eines Emulgators und  
 0,01 bis 1 Gew.-% wenigstens eines teilchenförmigen Pigments  
 enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Fällungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe der anionischen Tenside, der anionischen Farbstoffe, der anionischen Polyolektrolyte oder Gemischen davon.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pigment in einer Menge von 0,001 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Kapseln und in einer Partikelgröße von weniger als 1 µm enthalten ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige Lösung des Chitosansalzes oder die daraus hergestellte Dispersion noch weitere gelöste Salze kationischer Polymeren enthält.
8. Verwendung pigmentierter Kapseln mit Chitosan als Komponente des Wandmaterials, die eine Dispersion wenigstens eines Pigments und ggf. einer Lipidkomponente einschließen, als Komponente zur Erzeugung ästhetischer Effekte und als Träger kosmetischer und dermatologischer Wirkstoffe in wäßrigen Zubereitungen zur Reinigung und Pflege des Körpers und der Haare.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**